

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08288582 A**

(43) Date of publication of application: 01.11.96

H01S 3/16
B01J 19/12
C09K 11/55
C30B 29/28
C30B 30/00
C30B 33/02

(21) Application number: 07117893

(22) Date of filing: 19.04.95

(71) Applicant:

NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>

(72) Inventor:

TAMURA YASUAKI

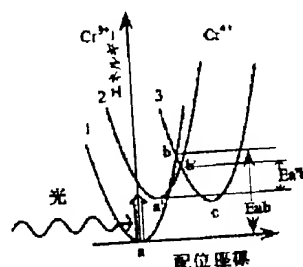
(54) PRODUCTION OF OPTICAL MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a method for producing an optical material excellent in the controllability for the valence number of activating agent.

CONSTITUTION: The optical material is irradiated with a light of such wavelength as the ion of activating agent has a potential curve 1 in excited state 2 prior to valence number conversion at least during the process for synthesizing the optical material or the heat treatment process after synthesis. More specifically, a method for producing an optical material excellent in the controllability for the valence number of activating agent is obtained by irradiating an optical material containing at least one kind of element, selected from rare earth elements or transition metal elements, as an activating agent with a light of such wavelength as the potential curve of the ion of activating agent is in excited state prior to valence number conversion while controlling the temperature of the material.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-288582

(43) 公開日 平成8年(1996)11月1日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 S 3/16			H 0 1 S 3/16	
B 0 1 J 19/12			B 0 1 J 19/12	B
C 0 9 K 11/55	C P C	9280-4H	C 0 9 K 11/55	C P C
C 3 0 B 29/28		7202-4G	C 3 0 B 29/28	
30/00		7202-4G	30/00	

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-117893

(22) 出願日 平成7年(1995)4月19日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 田村 保晴

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 雨宮 正季

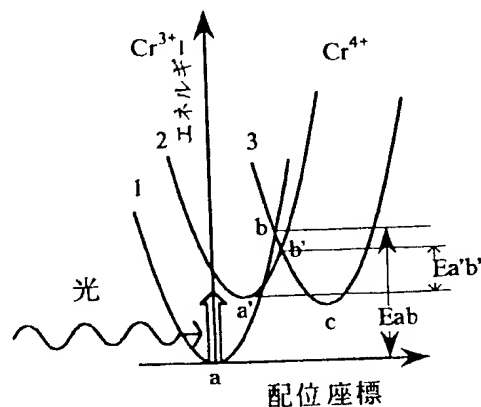
(54) 【発明の名称】 光学材料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 活性剤の価数状態の制御性に優れた光学材料の製造方法に関する。

【構成】 光学材料の合成工程、あるいは合成後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、価数変換前の活性剤イオンのポテンシャル曲線1が励起状態2になるような波長の光を照射して製造することを特徴とする。

【効果】 活性剤として、希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素を含有する光学材料の製造方法を材料の温度を制御した状態で価数変換前の活性剤イオンのポテンシャル曲線が励起状態になるような波長の光を照射して製造する製造する方法とすることにより、活性剤の価数状態の制御性に優れた製造方法を提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性剤として、希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素を含有する単結晶からなる光学材料の製造方法であり、該光学材料の結晶成長工程、あるいは結晶成長後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光を照射することを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項2】 活性剤として、希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素を含有する光学材料の製造方法であり、かつ該光学材料が固相反応により合成される方法であって、該光学材料の合成工程、あるいは合成後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光を照射することを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項3】 活性剤として、希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素を含有する光学材料の製造方法であり、かつ該活性剤を熱拡散反応によって添加する製造方法であって、該活性剤の熱拡散工程、あるいは熱拡散後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光を照射することを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項4】 活性剤として、希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素を含有する単結晶からなる光学材料の製造方法であり、該光学材料の結晶成長工程、あるいは結晶成長後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、光を照射して光学材料を製造する方法であって、照射する光が活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光であり、かつ活性剤を含まない該光学材料の光透過帯域内にある光であることを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項5】 活性剤として、希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素を含有する光学材料の製造方法であり、かつ該光学材料が固相反応により合成される方法であって、該光学材料の合成工程、あるいは合成後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、光を照射して光学材料を製造する方法であって、照射する光が活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光であり、かつ活性剤を含まない該光学材料の光透過帯域内にある光である照射することを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項6】 活性剤として、希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素を含有する光学材料の製造方法であり、かつ該活性剤を熱拡散反応

によって添加する製造方法であって、該活性剤の熱拡散工程、あるいは熱拡散後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、光を照射して工学材料を製造する方法であって、照射する光が活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光であり、光を照射して光学材料を製造する方法であって、照射する光が活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光であり、かつ活性剤を含まない該光学材料の光透過帯域内にある光であることを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項7】 活性剤として、希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素を含有し、かつ元素のN (N=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) 価イオンのみ、あるいはN価イオンとM (M=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 但しM≠N) 価イオンの両者の光学的特性を利用する光学材料の製造方法であり、該光学材料の合成工程、あるいは合成後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、光を照射して製造する方法であって、該照射光をN価イオン、あるいはM価イオンの少なくとも1者の光吸収波長域の一部あるいは光吸収波長域の全ての波長域を含み、かつ光強度の波長分布が制御された光とすることにより、M価イオンとN価イオンの存在比率が制御された光学材料を製造することを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項8】 活性剤として、希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素含有するガラスよりなる光学材料の製造方法において、該ガラスの温度をガラス転移点以上融点以下の温度に制御した状態で、活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光を照射して該ガラスを製造することを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項9】 活性剤として、希土類元素から選択される少なくとも1種の元素を含有する光学材料の製造方法であり、該光学材料の合成工程、あるいは合成後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、活性剤イオンが光吸収を示す電子遷移のうち4f電子準位と5d電子準位間での電子遷移に起因する光吸収波長域内の波長の光、あるいは光吸収波長帯域の波長を含む光を照射して熱処理を施すことを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項10】 活性剤として希土類元素を含有し、かつ製造途上において、希土類元素が3価イオンとして含有される光学材料において、該光学材料の合成工程、あるいは合成後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、希土類元素の3価イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは光吸収波長帯域の波長を含む光を照射することにより希土類元素の4価イオンを含有する光学材料を製造することを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項11】 活性剤として希土類元素を含有し、かつ

製造途上において、希土類元素が2価イオンとして含有される光学材料において、該光学材料の合成工程、あるいは合成後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、該希土類元素の2価イオンの4f電子準位と5d電子準位間での電子遷移に起因する光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは光吸収波長帯域の波長を含む光を照射することにより希土類元素の3価イオンを含有する光学材料を製造することを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項12】活性剤としてCrを含有し、かつ製造途上において、Crが3価イオンとして含有される光学材料において、該光学材料の合成工程、あるいは合成後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、3価Crの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは光吸収波長帯域の波長を含む光を照射することにより4価Crを含有する光学材料を製造することを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項13】活性剤としてCrを含有したガーネット型化合物、アルミナ (Al_2O_3)、クリソベリル (BeAl_2O_4)、ベリル ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)、 SrAlF_5 、 ZnWO_4 の単結晶において、単結晶製造工程あるいは、単結晶製造後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において3価Crの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは光吸収波長帯域の波長を含む光を照射して4価Crを含有する光学材料を製造することを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項14】活性剤としてCrを含有したイットリウムアルミニウムガーネット (YAG) の単結晶において、単結晶製造工程あるいは、単結晶製造後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、波長200nm~750nmの光を照射することにより4価Crを含有するYAGを製造することを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項15】活性剤としてNdを含有し、ガーネット型化合物、アルミナ (Al_2O_3)、クリソベリル (BeAl_2O_4)、ベリル ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)、 SrAlF_5 、 ZnWO_4 の単結晶において、単結晶製造工程あるいは、単結晶製造後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において3価Ndの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは光吸収波長帯域の波長を含む光を照射して4価Ndを含有する光学材料を製造することを特徴とする光学材料の製造方法。

【請求項16】活性剤としてNdを含有したイットリウムアルミニウムガーネット (YAG) の単結晶において、単結晶製造工程あるいは、単結晶製造後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、200~260nmあるいは340~920nmの波長範囲にある光を照射することにより4価Ndを含有するYAGを製造することを特徴とする光学材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光学材料の製造方法にかわり、特に活性剤の価数状態の制御性に優れた光学材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】活性剤として、希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素を含有する光学材料は、従来より蛍光体、固体レーザー材料、あるいは波長校正用光学フィルター材料として広く用いられている。

【0003】希土類元素および遷移金属元素からなる活性剤はイオンとして存在しており、活性剤の種類および価数に応じて固有の光吸収特性、発光特性を示す。この特性を利用して種々の波長域における発光材料、光吸収材料として用いられている。通常、活性剤の価数は、母体、すなわち活性剤の添加されている固体の構成元素のうち、活性剤が置換する元素の価数と同一である場合がエネルギー的に安定であるので、母体構成元素の価数と同一になる傾向がある。したがって、置換元素と異なる価数の活性剤イオンの光学的特性を利用した光学材料を製造しようとした場合、電荷補償剤を添加し熱処理を行うなどの方法を用いねばならない。

【0004】光通信で用いる1.3μm近傍の波長領域における波長可変レーザー材料として実用価値が高い Cr^{4+} :YAGを例にとれば、例えば、Crを添加したYAGでは、CrはAlを置換しAlの価数が3価であるために通常Crは3価イオンとして含有されている。このため、4価Crを生成するために電荷補償剤としてCaあるいはMgを添加してYAGを製造し、これを1300度程度の温度で数時間熱処理を施し4価Crを含有するYAGを製造している。

【0005】後の説明をわかりやすくするために、3価Crから4価Crを生成する機構をCr添加YAGを例にとり説明する。図9は、3価Crイオン (Cr^{3+}) および4価Crイオン (Cr^{4+}) を含有するYAGのポテンシャルエネルギーを配位座標表示で表した図である。横軸は配位座標であり、活性剤イオンに配位する原子の配列、位置関係の平衡状態からの変位を表しており、縦軸は活性剤を含む系のポテンシャルエネルギーを表している。

【0006】Cr添加YAGは3価イオンが最も安定に存在する系であるので、 Cr^{3+} のポテンシャル曲線1の最下点aは、 Cr^{4+} のポテンシャル曲線2の最下点cよりもエネルギーが低い。したがって、 Cr^{3+} を Cr^{4+} に変化させるためには、Crが状態aから状態bを経て、状態cへと変化するのに必要なエネルギーを加える必要がある。

【0007】通常このエネルギーは非常に高く通常の製法では Cr^{4+} を含むYAGを製造することは困難である。このため、YAG中で2価陽イオンとなるCaやMgを Cr^{4+} に対する電荷補償剤として共に添加してCr

4+を含むYAGを製造する方法は広く用いられている(曲線3)。電荷補償剤はCr4+を安定化させ、Cr4+のポテンシャル曲線2の最下点cを曲線3の最下点c'のように低下させ価数変化に必要なエネルギーEab(点b')を低下させる効果を有している。

【0008】図10を用いてCr4+を含むYAGを製造する方法を説明する。Cr3+を含むYAGを加熱すると、エネルギーが上昇し、図中の斜線で囲まれるエネルギー状態をもったCr3+が分布して存在するようになる

((1)昇温課程)。このCr3+を含むYAGを更に加熱し $kT > Eab$ となる温度まで加熱するとポテンシャル曲線1にあるCrの一部はポテンシャル曲線3上に分布するようになり、Cr4+が生成される((2)アニール中)。これにより生成されたCr4+はポテンシャル曲線2上にあるCrは系が加熱された状態にあるため、図中斜線の状態に分布して存在するようになり、その一部はCr3+へと逆戻りするようになる。すなわち、 $kT > Eab$ なる温度においては3価から4価へ、4価から3価への両過程が共に起きており、平衡状態においては熱力学的分布に従う割合のCr3+とCr4+が共存した状態となる。

【0009】このようにしてCr4+を生成したYAGは室温にまで冷却されるが、 $Eab \geq kT > Ebc$ である温度領域では4価から3価へなる過程のみが起きるため

((3)降温課程)、Cr4+の割合は(1)の状態よりも減少するが、ポテンシャルの交差点bの状態を乗り越えるに必要なエネルギーEbc以下の温度、すなわち $Ebc \geq kT$ となる温度領域まで降温すると、4価から3価へ逆変化する過程が停止するため、Cr4+の割合は(1)の状態よりも減少するものの一定割合のCr4+を含むYAGが製造される((4)降温課程)。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】この方法の第1の欠点は、熱力学的分布によってCr4+を生成するためYAG中のCrの全てを価数変化させCr4+とすることはできないということにある。また、加熱によって4価へと価数変化させた活性剤イオンのうち大部分が冷却過程で3価イオンへと戻ってしまい、4価へと価数変化させ得る活性剤の割合は極めて少ないということが挙げられる。

【0011】実際に電荷補償による従来の方法でCr4+添加YAG単結晶を製造した場合、4価のCr量は添加Cr量に対して高々5%にしかすぎない。したがって、レーザー特性を示すに必要な $10^{16} \sim 10^{17}$ 個/cm³濃度を得るためには、総濃度にして $10^{18} \sim 10^{19}$ 個/cm³のCrを添加する必要がある。不純物を添加しない単結晶と比較して、不純物として活性剤を添加した単結晶は、母体構成元素の一部をイオン半径の異なる活性剤で置換したことによって生じる欠陥により、結晶性が低下する。結晶性の低下はレーザーの発振しきい値を増大させ効率の低下を招く。このため、レーザー発振に不

要なCrが一桁以上含有される従来の製法で製造したCr4+添加YAG単結晶を用いてレーザーを作製した場合効率が低いという問題が生じている。

【0012】第2の欠点は、電価補償を行っても、所望の価数をもったイオンのエネルギーを十分に低下させることができない場合、すなわち価数変化を起こさせるに必要なエネルギーEabが大きい場合、電荷補償による従来の方法では価数変化を起こすことができないことにある。

【0013】実際、希土類元素を種々の母体に添加した場合、希土類元素は3価イオンとなる傾向が強いため4価イオンを生成するために必要とされるエネルギーは極めて高い。このため電荷補償による従来の方法で4価の希土類イオンを含む光学材料の製造に成功した例はない。4価希土類イオンを含む光学材料は従来の3価希土類イオンを含む光学材料と異なる波長の発光あるいは光吸収遷移を起こすため従来では実現し得なかった波長の光学材料を提供することができるため光学材料の使用波長範囲を大幅に増大することができるため有用性が高い。

【0014】上述したように電荷補償剤の添加と熱処理により活性剤の価数制御を行う従来の方法では、活性剤の価数を制御することに限界があり、高性能の光学材料を得ることは困難であった。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の欠点に鑑みなされたものであり、光学材料の合成工程、あるいは合成後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、価数変換前の活性剤イオンのポテンシャル曲線が励起状態になるような波長の光を照射して製造することによって活性剤の価数状態が制御された光学材料の製造方法を提供するものである。

【0016】

【作用】本発明の作用をCr添加YAGを再び例にとり説明する。Cr添加YAGに、Cr3+イオンの光吸収波長に相当する波長の光を照射すると、Cr3+イオンは照射光を吸収して励起状態になる。この様子を配位座標を用いて示したものが図1である。曲線1は基底状態のCr3+のポテンシャルエネルギー曲線、曲線2は励起状態のCr3+のポテンシャルエネルギー曲線、曲線3はCr4+のポテンシャルエネルギー曲線である。

【0017】図1に示すように、Cr3+のポテンシャルエネルギー曲線は照射光を吸収することにより図中上向き矢印で示したように曲線1から曲線2へと遷移する。これに伴い、Cr3+のポテンシャルエネルギー曲線の最下点はaからa'に、Cr4+イオンのポテンシャルエネルギー曲線3との交差点はbからb'に変化する。この光照射による遷移によって、Cr3+イオンの安定点である状態a'とCr4+イオンのポテンシャルエネルギー曲線3との交差点b'とのエネルギー差Ea'b'は光を

照射しない従来の方法によるエネルギー差 E_{ab} よりも小さくなり、価数変化を起こすために必要な加熱温度は低くなる。

【0018】光照射を行った状態での価数変化の様子を図2を用いて説明する。 Cr^{3+} イオンに限らず、遷移金属元素や希土類元素の活性剤イオンに活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光を照射すると活性剤イオンは基底状態から励起状態へ遷移するが、励起状態にある時間は無限ではなく自然放出寿命に相当する時間が経過すると、光とフォノンを放出して再び基底状態へと緩和する。したがって、連続的に光照射を行っていても活性剤イオンは励起状態と基底状態の2つの状態を交互に繰り返し続けている。緩和の際に放出されるフォノンは熱エネルギーとなり、活性剤イオン近傍は局所的に加熱される。したがって、活性剤イオン近傍の温度 T_V は材料全体の温度 T_S よりも高くなっている。

【0019】 Cr^{3+} イオンの光吸収を伴う電子遷移は、 $d-d$ 遷移と呼ばれ、特にフォノン放出効果が高く局所的な温度上昇効果が大きい。 Cr 添加YAGの温度を $E_{b'c} > kT_S$ となるように温度を制御した状態で、光を照射すると、図4に示したように励起状態(1)と基底状態(2)を交互に繰り返すはじめる。 Cr^{3+} の場合自然放出寿命は数十マイクロ秒であるので1秒あたり数万回状態(1)と状態(2)が繰り返されている。励起状態(1)では、 Cr^{3+} イオンのポテンシャルエネルギー曲線2と Cr^{4+} イオンのポテンシャルエネルギー曲線3との交差点 b' より Cr^{3+} のエネルギーは高くなり b' を乗り越えて状態 c への変化、すなわち Cr^{3+} から Cr^{4+} への価数変化が起きる。一方基底状態(2)では、この価数変化により生じた Cr^{4+} は、熱エネルギーによりポテンシャルエネルギー曲線3内で最分布し図中斜線で示される状態となるが、 $E_{b'c} > kT_S$ であるため、状態 b' を乗り越えて状態 a' へと遷移を起こすことができない。このため3価への価数変化を起こすことなく4価の安定に保持される。光照射を行っている間、図4の(1)、(2)の状態が繰り返されるため、 Cr^{3+} から Cr^{4+} への価数変化が効率よく起きる。このため本方法では Cr^{4+} イオンの含有量を極めて大きくすることができる。

【0020】上記作用の説明においては、価数変化効果をわかりやすく説明するために、照射光の波長が単一波長であるとして説明を進めたが、実際の光は波長分散をもっている。また Cr の光吸収スペクトルも波長分散をもっている。そこで、励起光の波長分散が Cr の励起に及ぼす効果について、更に説明を進める。実際には Cr の吸収スペクトルと照射光の波長領域に一部でも重なりがあれば、3価 Cr は照射光を吸収することができ、3価 Cr イオンを光励起することができるのである。照射光の波長分散と活性剤の光吸収スペクトルの波長分散との関係をわかりやすく図3に示す。すなわち、(1)照

射光の波長分散が吸収波長域に内包される場合、(2)照射光の波長分散と活性剤イオンの光吸収波長域が波長域の一部を共有する場合、(3)照射光の波長分散が吸収波長域の全てを内包する場合の全ての場合で活性剤イオンを光励起することができる。

【0021】3価 Cr と同様に4価 Cr も光吸収による励起が行われる。したがって、照射光の波長分散と4価 Cr の光吸収スペクトルの波長領域に重なりがある場合、4価 Cr も励起され、4価 Cr から3価 Cr への逆遷移が起きる。したがって、この場合には3価 Cr を4価 Cr に価数変化させる効果は低下し、4価 Cr の全 Cr に対する割合は照射光の波長分散と4価 Cr の光吸収スペクトルの波長領域に重なりがない場合よりも低下する。しかし、この場合には単に価数変化を起こす効果だけでなく3価 Cr と4価 Cr の比率が制御された光学材料を提供できる効果が得られる。すなわち、4価 Cr からの逆遷移はフィードバック制御と同じ効果があり、3価 Cr と4価 Cr の比率を一定にする効果があるからである。

【0022】この効果を図4を用いて説明する。照射光の波長分散と4価 Cr の光吸収スペクトルの波長領域に重なりがない場合、光照射を行いながらの熱処理時間が増大するにつれ、4価 Cr の全 Cr に対する割合は指数関数的に増大し一定時間経過後はほぼ1に達する。

【0023】一方、照射光の波長分散と4価 Cr の光吸収スペクトルの波長領域に重なりがある場合には、4価 Cr からの逆遷移によるフィードバック制御によって3価 Cr と4価 Cr の比率が一定に保たれた状態となる。図4中曲線Bと曲線Cは、3価 Cr の光吸収率と4価 Cr の光吸収率が、それぞれ1:1および1:9となるような波長分散をもった光を照射した場合の価数変化の様子を示したものである。3価 Cr と4価 Cr の光吸収率が、1:1である場合には、4価 Cr の割合が50%となる値が飽和値となり、1:9の場合には、4価の Cr の割合が10%となる値が飽和値となり3価 Cr と4価 Cr の割合が一定値に制御されていることが図4から明らかにみてとれる。

【0024】照射光の波長分散と4価 Cr の光吸収スペクトルの波長領域に重なりがない場合にも熱処理時間を制御すれば3価 Cr と4価 Cr の比率を制御することは可能であるが、図中Aの曲線で示したように、この領域は処理時間の増加に対して4価 Cr の比率が急激に変動する領域であるため、製造中の制御因子である熱処理温度、光強度等に変動が生じた場合、4価 Cr の比率が大きく変動し、得られた光学材料の性能再現性を確保することが困難である。したがって、所望の比率で3価 Cr と4価 Cr の共存する光学材料を製造しようとした場合には、照射光の波長分散が3価 Cr と4価 Cr の両者の光吸収スペクトルの波長領域に重なりをもつようにし、且つその波長分散により3価 Cr および4価 Cr の光吸

収率を制御してやれば、所望の比率で3価Crと4価Crの共存する光学材料を再現性よく製造できる。

【0025】上記では結晶性材料を例にとり説明したが、ガラス等の非晶質材料でも同様の価数制御効果が得られる。ガラスの場合、熱処理温度をガラス転移点以上融点以下の温度に制御しておけば、活性剤イオン周辺の原子の移動は結晶性材料と比較して更に容易であるため、価数変化効果を大きくすることができる。

【0026】また、前記作用の説明においては熱処理工程における光照射による価数変化について記載したが、光学材料の合成工程においても光照射による価数変化効果が得られる。この場合、合成後の熱処理工程と比較して活性剤イオン周辺の原子が移動しやすい状態にあるため、大きな価数変化効果が得られる。

【0027】上述したように照射する光は、活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光であればいずれでも価数変化を起こす効果がある。しかし、照射光の波長が活性剤を含まない光学材料の光透過帯域外にある場合には母体材料による光吸収により、光学材料内での光減衰が生じ、厚みのある材料の場合、材料内部で十分な価数制御効果が得られない場合がある。したがって、照射する光の波長分散は、光学材料の厚さと光学材料の光透過特性を併せて決定する必要がある。

【0028】光学材料の光透過帯域は、短波長域では基礎吸収による吸収、また長波長域では結晶の格子振動等による吸収があるために生じる。このうち基礎吸収とは光学材料のバンドギャップ間での光吸収に起因する吸収のことであり、母体材料によって固有の波長をもっている。この波長域の光吸収では母体材料の充満帯と伝導帯との間で電子正孔対の生成が行われ、イオン性結晶では欠陥が生じ易いためこの波長域の光を含まないようにすることが望ましい。

【0029】基礎吸収の例として図5にYAG、YGG、GSAG、GGGの例を示す。図7縦軸は光吸収の度合いを吸収係数 α を用いて表したものである。入射光強度が I_0 の場合、厚み d の物質を透過した後の光強度 I は、 $I = I_0 \exp(-\alpha d)$ で表される。したがって、この式を用いて、試料の厚みと試料内部で必要とされる透過光強度から、許容される吸収係数が決定し、照射光の波長領域が決定できる。

【0030】レーザー結晶を製造する場合、通常レーザー結晶の大きさは2cm程度である。結晶端面から光を照射すれば照射光の透過すべき距離はこの半分の1cm程度となる。結晶内部と表面での活性剤濃度の変動が1桁以上ある場合には、レーザー発振は不可能であるため、結晶内部での光強度は入射光の1/10以上である必要がある。結晶内部での光強度が入射光の1/10となる吸収係数を上式から求めると $\alpha = 2.3$ となる。したがって、 α が2.3となる波長が限界波長となり、波

長領域が、この波長よりも長波長にある光を照射する必要がある。図5より、YAGでは200nm、YGGでは280nm、GSAGでは270nm、GGGでは300nmであり、良質のレーザー結晶を得るためにはこれらの波長以上の波長領域にある照射光を用いることが望ましい。

【0031】一方、薄膜状で厚みの小さい光学材料の熱処理工程で光照射を行う場合や、薄膜成長法など成長面での価数変化効果が大きい合成工程で光照射を行う場合には必要とされる光透過距離は上記例と比較して4桁から5桁短くてすむため、光透過帯域外の光を用いても効果を得ることができる。

【0032】希土類元素の場合、光吸収を行う遷移は $f-f$ 遷移と $f-d$ 遷移の2種類の遷移がある。このうち $f-d$ 遷移は、結晶格子との相互作用が強いため活性剤近傍の加熱効果に優れ、また許容遷移であるため光吸収効率が高く特に価数変化効果が高い。図9に $f-d$ 遷移の例を示す。図9に示したようにYAG中の Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Nd^{3+} それぞれの $f-d$ 遷移に起因する吸収帯は、それぞれ、300~550nm、210~340nm、200~250nmにありこれら波長域の光を照射した場合に最も効率よく価数変化を起こす。

【0033】以上の例では価数の異なる2種類のイオンが含有される場合について述べたが、2種以上存在する場合でも各イオンに固有の波長に相当する光をそれぞれ同時にあるいは個別に照射することにより各イオン間での価数変化を起こすことができる。

【0034】

【実施例1】硫化カルシウム蛍光体に活性剤としてEuを熱拡散反応によって添加してEu添加硫化カルシウム蛍光体を製造した例について述べる。硫化カルシウムを母体とした蛍光体は高い量子効率をもつ蛍光体として実用価値が高いが、Eu添加CaSは視感度の低い赤色に発光するため、量子効率が高くても人間の眼には暗く感じられ照明用、あるいはブラウン管用蛍光体には適していない。赤色発光の原因は、2価イオンとして含有されるEuの発光遷移が赤色域にあることによる。

【0035】母体材料として硫化カルシウム、活性剤として酸化ユーロピウム、融剤として弗化カルシウムを混合し、これをボールミルを用いて更に粉碎混合した後、窒化シリコン製の容器に入れ1200℃に加熱し1時間保持することによってEuを硫化カルシウム中に熱拡散させた。この熱拡散反応工程において容器開口部から波長450nmから550nmにわたる連続スペクトルを有する緑色光を照射した。この後、毎時150℃の降温速度で室温まで冷却し蛍光体粉末を得た。高原としてXeランプを用い、波長450nmから550nmの光を透過させる帯域フィルターを用いて緑色光を得た。波長450nmから550nmの光はCaS中の2価Euの $f-d$ 遷移に起因する吸収波長に相当している。

【0036】得られた蛍光体をPL法を用いて検査した結果、3価Eu固有の線状スペクトルが観測され、蛍光体中のEuが3価の状態では含有されていることが確認された。従来の方法で作製した蛍光体中にはEuが2価の状態では含有されており赤色発光をするのに対し、本発明の方法で製造した蛍光体はEuが3価の状態では含有されているため、橙色に発光する。従来の方法による赤色に比較し橙色は視感度が高いため、量子効率と同じであってもより明るく認識される。このため本法による蛍光体は従来法で作製した蛍光体よりも明るく実用的価値の高い蛍光体を提供することができた。

【0037】

【実施例2】合成方法としてブリッジマン法による単結晶成長法を用いて、2価Smイオンを含む弗化カルシウム単結晶を製造し、合成過程で光照射を行った例について述べる。

【0038】2価Smイオンを含む弗化カルシウムは708.5nmの波長で発振するレーザーとして知られている。レーザー結晶が酸素等の不純物や欠陥を含まない場合には、Smは2価Caイオンを置換するためSmは2価のイオンとして存在する。しかし、結晶内に不純物、特に酸素が混入した場合2価Smは容易に3価Smに変化し2価Smが得られなくなる。このため通常の方法では結晶成長中に弗化水素ガスを導入し還元性雰囲気にして成長する方法が用いられている。

【0039】黒鉛製の坩堝内に弗化カルシウム粉末と弗化サマリウム粉末を入れ、温度勾配をもった炉内を坩堝を移動させ結晶成長を行った。坩堝の上部には開口が設けられており、この開口部から坩堝内に光照射を行った。弗化カルシウム中の2価Smは290nm~710nmにかけて、f-d遷移による強い光吸収を示すため、この波長域の光を照射すると2価Smが3価Smに変化してしまうので、照射光の波長は710nm以上で、且つ3価Smの光吸収波長帯域内にある光を選ぶ必要がある。本実施例ではこの条件にあてはまる3価Smのf-f遷移に起因する光吸収線の一つである $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$ 遷移に起因する吸収線の波長範囲を含む光、波長900nm~1.1μmの光を照射した。光源としてハロゲンランプを用いバンドパスフィルターを用い上記波長域の光とした。結晶成長時には電気炉内にHeガスを流した。電気炉の高温部の温度は、弗化カルシウムの融点1418℃よりも高い1468℃とし低温部の温度は1350℃とした。坩堝を高温部から低温部に徐々に移動させて結晶成長を行った。坩堝の全体が低温部に移動し、結晶成長が終了した時点で、炉の温度を1100℃一定とし、焼き鈍しを5時間行った。その後、電気炉の温度を徐々に低下させて冷却し温度が室温に低下してから光照射を停止した。

【0040】比較用として光照射をせずに上記と同様の方法で試料を製造した従来法による試料と、本発明の方

法による試料をPL法を用いて検査したところ、本発明の方法で製造した結晶では3価Smが全く認められず、Smの全てが2価イオンとして含有されていることが確認された。一方従来法で製造した試料では、製造途上の微量酸素混入により2価イオンの一部が3価Smとなっていることが確認された。

【0041】このように、従来の方法では2価Smを安定に含有する弗化カルシウムを製造することが困難であった従来の方法と比較し、本方法では弗化水素等の危険性ガスを用いずとも2価Smを安定に含有する弗化カルシウムを提供することができた。

【0042】

【実施例3】合成工程で、電子ビーム蒸着法を用いる薄膜合成法を用い、薄膜合成過程で光照射を行った例について述べる。

【0043】基板として単結晶YAG基板を用い、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Nd_2O_3 を混合し焼結したセラミックスを蒸発源とし、このセラミックスを電子ビームにより加熱蒸発させ基板上に薄膜形成を行った。

【0044】薄膜形成中はチャンバー内に設置したXeランプからの光を基板上、薄膜成長面から照射した。Xeランプ前面には波長250nmから長波長の光をカットするフィルターを設置し、薄膜成長面にはXeランプからの光のうち、250nm以下の紫外光が照射されるようにした。この波長の光は波長220nmをピークとする3価Ndイオンのf-d遷移による光吸収帯を含んでいる。

【0045】また、YAGの光吸収波長領域である200nm以下の光を含んでいるため、Nd:YAG内での侵入距離は短くなるが薄膜成長による本実施例では、成長が基板表面でのみ起きるため侵入距離が短くても十分な価数変化効果を有する。波長カットフィルターを用いた方が、レーザーを用いる場合よりも簡便に光源を構成できるという長所がある。このようにして製造した試料をPL法により検査した結果、4価Ndの発光が確認され、さらに3価Ndの発光は全く認められず、本実施例では添加したNd濃度の全てが4価Ndとなっていることが確認された。従来の方法ではNdを含有したYAGにおいて、4価Ndの発光が確認された例はなく、本方法が従来法では製造できなかった4価Ndを含む光学材料を製造できる製造法であることが示された。

【0046】

【実施例4】活性剤として、ホルミウムHoを含有するガラスの製造方法において、該ガラスの温度をガラス転移点以上融点以下の温度に制御した状態で、ホルミウムイオンの光吸収波長帯域内の波長の光を照射して該ガラスを製造することを特徴とする光学材料の製造方法についての詳細な実施例について述べる。

【0047】ホルミウムHoを含有するガラスは3価ホルミウムイオンによる光吸収によって、特定の波長でシ

ヤープな光吸収を示すため、波長校正用フィルターとして広く用いられている。市販のホルミウムフィルター（ケンコー社製 カタログ No. V-10）を加熱しガラス転移点である500℃以上で且つ融点である545℃以下の温度に保持し、波長353nmのXeFエキシマレーザー光を照射した。温度保持時間は2時間である。XeFエキシマレーザーはパルスレーザーであり、1パルスあたりのエネルギーは100mJ、1秒あたりのパルス発振回数は10回とした。温度保持時間が2時間を経過した後、毎時500度の降温速度で冷却しガラスの温度が100℃よりも低下した時点で光照射を停止した。

【0048】得られたフィルターをPL法を用いて検査した結果、4価Hoによる線状発光が確認され、本方法により従来法では3価Hoしか得られなかったホルミウムフィルターにおいて4価Hoを含むホルミウムフィルターが実現した。4価ホルミウムは3価ホルミウムと異なる波長で光吸収を示すため、吸収線の本数が増大し、従来よりも大幅に校正用波長が増大し、より実用的価値の高い波長校正用フィルターを提供することができた。

【0049】

【実施例5】活性剤としてCrを含有したガーネット型化合物、アルミナ（ Al_2O_3 ）、クリソベリル（ $BeAl_2O_4$ ）、ベリル（ $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ）、 $SrAlF_5$ 、 $ZnWO_4$ の単結晶において、単結晶製造工程あるいは、単結晶製造後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において3価Crの光吸収波長に相当する波長の光を照射することにより4価Crを含有する光学材料を製造することを特徴とする光学材料の製造方法について詳細な実施例を述べる。

【0050】これらの光学材料における Cr^{3+} イオン固有の光吸収スペクトルを図8に示す。製造の際に照射する光の波長は図5に示す光吸収スペクトルの波長範囲にある波長であればどの波長を用いてもよい。例えば、Cr:YAGの場合、210~700nmにかけて Cr^{3+} イオン固有の光吸収帯があるため、この波長帯域のいずれの波長を用いてもよい。波長633nmのHe-Neレーザー、波長532nmのNd:YAGの第2高調波、波長222nmのKrClエキシマレーザーのいずれを用いて製造しても4価Cr濃度の高い光学材料が製造できた。

【0051】Crを0.1~5mol%添加したイットリウムアルミニウムガーネット（ $Y_2Al_5O_{12}$ ）、GGG（ $Gd_3(Sc, Ga)_2Ga_3O_{12}$ ）アルミナ（ Al_2O_3 ）、クリソベリル（ $BeAl_2O_4$ ）、ベリル（ $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ）、 $SrAlF_5$ 、 $ZnWO_4$ の単結晶を400~1800℃の温度まで昇温した後、温度を一定に保持した状態で、波長680nmのレーザー光を照射した。このときの試料温度は1000℃であり温度変動は50℃以内であった。レーザー光の強度は10m

Wであった。温度保持時間は2時間とし、2時間経過後、毎時150℃の降温速度で降温した。試料温度が1000℃に到達した後ただちにレーザー光の照射を開始し、試料の炉からのとりだし可能温度である300度以下に試料温度が低下した時点でのレーザー光の照射を停止した。この試料を炉から取り出した。

【0052】この試料をPL法により4価Cr濃度を測定したところ、本試料では添加したCr濃度の30~95%に達し、従来の5%よりも6~19倍程度の価数変化効果があることが確認された。

【0053】

【実施例6】活性剤としてCrを含有したイットリウムアルミニウムガーネット（YAG）の単結晶において、単結晶製造工程あるいは、単結晶製造後の熱処理工程の少なくとも一つの工程において、波長200nm~750nmの光を照射することにより4価Crを含有するYAGを製造することを特徴とする光学材料の製造方法について詳細な実施例を述べる。

【0054】Crを 6×10^{17} 個/cm³添加したYAG単結晶を加熱して1600℃まで昇温した後、温度を一定に保持した状態で、光照射を行った。このときの試料温度の変動は50℃以内であった。レーザー光の強度は10mWであった。温度保持時間は2時間とし、2時間経過後、毎時150℃の降温速度で降温した。試料温度が1000℃に到達した後ただちに光照射を開始し、試料の炉からの取り出し可能温度である300度以下に試料温度が低下した時点で光照射を停止した。この後試料を炉から取り出した。

【0055】照射光として用いた光の波長は、200nm~750nmの波長帯域のものを用いた。これは、図8に示したYAG中の3価Crの光吸収スペクトルから明らかなように、YAG中の3価Crは200nm~750nmの波長帯域の光を吸収する。200nmよりも短波長の光はYAGの母体による吸収により結晶内部の侵入距離が十分でないため200nm以上の光すなわち波長帯域200nm~750nmの吸収帯に相当する波長の光を用いた。照射光として用いた光は以下の3種類である。波長222nmのKrClエキシマレーザー光、波長534nmの半導体励起Nd:YAGレーザーの第2高調波レーザー光、ハロゲンランプの光をバンドパスフィルターを用いて波長200~750nmの波長帯域の光とした光の3種類である。

【0056】これら3種類の光源を用いて製造した試料をPL法により4価Cr濃度を測定したところ、2~5 $\times 10^{17}$ 個/cm³であり、添加した全Cr濃度の30~80%に達し、従来の5%よりも6~16倍程度の価数変化効果があることが確認された。また、従来法で製造したCr:YAGの場合、同濃度の4価Crを含有させるために添加されている全Cr濃度は 10^{19} 個/cm³であるのに対し、本方法で添加されている全Cr濃度

は 6×10^{17} 個/cm³と1/20程度の量であるため、Cr添加によって結晶中に生成される欠陥の濃度が少なく、極めて品質の高いレーザー結晶が得られた。このレーザー結晶を用いてレーザー発振をさせたところ、スロープ効率は25~30%に達し、従来法の12%に対し2倍強の高効率レーザーが実現した。

【0057】

【実施例7】活性剤としてCrを含有したイットリウムアルミニウムガーネット(YAG)の単結晶において、熱処理工程において、3価Crと4価Crそれぞれの光吸収帯域にある光を照射することにより3価Crと4価Crの存在比率を制御して製造した例について述べる。

【0058】チョコラルスキー法で製造したCrを 1×10^{18} 個/cm³添加したYAG単結晶を加熱して1600℃まで昇温した後、温度を一定に保持した状態で、光照射を行った。このときの試料温度の変動は50℃以内であった。レーザー光の強度は10mWであった。所定時間温度を保持した後、毎時150℃の降温速度で降温した。試料温度が1000℃に到達した後直ちに光照射を開始し、試料の炉からの取り出し可能温度である300度以下の試料温度が低下した時点で光照射を停止した。この後試料を炉から取り出した。この製造工程を保持時間を2時間から50時間と変えて繰り返し行い、20種類の試料を製造した。

【0059】照射光として用いた光の波長は、波長633nmのHe-Neレーザー光である。この波長においては、3価Crと4価Crの両者の光吸収があり、それぞれ光吸収率は50%である。したがって、この波長の光を照射することにより3価Crと4価Crを1:1の比率で含有するYAGを製造できる。

【0060】上記方法で製造した試料の3価Cr濃度と4価Cr濃度をPL法により測定したところ、平均値は 5.0×10^{17} 個/cm³、変動幅は2%以内であり極めて再現性良く3価イオンと4価イオンの存在比率が制御されていることが示された。したがって、本方法が3価イオンと4価イオンの存在比率が制御された光学材料を実現するのに有効な手段であることが明かとなった。

【0061】このようにして製造した3価Crと4価Crを1:1の比率で含有するYAGは3価Crで吸収した光エネルギーを効率良く4価Crに伝達するので、3価Crと4価Cr両者の光吸収帯域を励起用光帯域として有するレーザー材料であり、フラッシュランプ励起により効率良く励起され、その出力は10Wに達し、1.3μm帯で発振する高出力レーザーを提供することができた。

【0062】

【実施例8】活性剤としてNdを含有したYAGにおいて、3価Ndの光吸収波長に相当し、且つYAGの光学的基礎吸収端に相当する光の波長よりも長波長の波長の光を照射しつつ、該YAGを融点以下の温度に保持した

後、降温することにより4価Ndを含有するYAGを製造することを特徴とする光学材料の製造方法を詳細に述べる。

【0063】活性剤としてNdを1mol%、電荷補償剤としてCaを1mol%添加したYAG単結晶をチョコラルスキー法で製造した。まずこの試料の光吸収スペクトルを測定し照射光の波長を決定した。光吸収スペクトルを図10に示す。200~260nmにかけてみられるピークは3価Ndのf-d遷移に起因する吸収帯であり、また、340~920nmに見られる数多くの吸収線は、3価Ndのf-f遷移に起因する吸収線である。200nmから短波長域で急激に吸収が増大しているが、これはYAGの基礎吸収端に相当する吸収である。したがって200nmよりも短波長域の光を照射した場合、母体吸収により照射光の著しく減衰レーザー結晶全体の3価Ndを価数変化させることは、困難であるため、f-d遷移に起因する吸収帯のうち200~260nmの範囲に相当する波長の光と340~920nmの波長の光を照射して製造した。

【0064】まず、YAG単結晶を1000℃まで昇温した後、温度を一定に保持した。この状態で、光を照射し1時間経過後、毎時200度の降温速度で冷却し、試料温度が300度以下に達してから光照射を停止し、室温に低下するまで自然冷却を行った。

【0065】試料の製造は、上記熱処理および光照射条件は同一とし照射光の光源を変えて4通りの方法で行った。照射光として用いたのは波長222nmのKrClエキシマレーザー光、波長534nmの半導体励起Nd:YAGレーザーの第2高調波レーザー光、波長810nmの半導体レーザー光、Xeランプの光をバンドパスフィルターを用いて波長200~250nmの波長帯域の光とした光の4種類である。

【0066】これらの試料をPL法により検査した結果、上記4通りの方法で製造された、全ての試料で4価Ndの発光が確認された。従来の方法ではNdを含有したYAGにおいて、4価Ndの発光が確認された例はなく、本方法が従来法では製造できなかった4価Ndを含むレーザー結晶を製造でき、本方法が価数制御性に優れた製造法であるばかりでなく従来にない波長域で発振する新たなレーザーを提供する製造法であることが示された。

【0067】

【実施例9】活性剤としてCrを含有したイットリウムアルミニウムガーネット(YAG)蛍光体を、固相反応により合成し、合成工程において、3価Crの光吸収帯域内の光を照射することによって4価Crを含有するYAGを製造することを特徴とする光学材料の製造方法について詳細な実施例を述べる。

【0068】固相反応の原料として酸化イットリウム(Y₂O₃)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化クロ

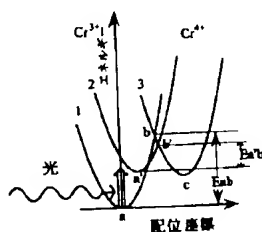
ム (Cr_2O_3) の粉末を用いた。それぞれの重量混合比は、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 100 : 75 : 4$ 、 5×10^{-4} とした。これら粉末原料をボールミルを用いて混合した後、窒化シリコン製の容器に入れ 1200°C に加熱し2時間保持して固相反応を起こさせてCrを含有したイットリウムアルミニウムガーネット (YAG) 蛍光体を得た。この固相反応工程において容器開口部から波長 534nm の半導体励起Nd : YAGレーザーの第2高調波レーザー光を照射した。波長 534nm の光は3価Crの光吸収帯域内の波長の光である。固相反応後、毎時 150°C の降温速度で室温まで冷却し蛍光体粉末を得た。レーザー光の強度は 10mW であった。光照射は試料温度が 1200°C に達した時点から開始し、試料の炉からの取り出し可能温度である 300°C 以下に試料温度が低下した時点で光照射を停止した。

【0069】このようにして製造した試料の4価Cr濃度をPL法により測定したところ、添加した全Cr濃度の80%に達し、従来の5%よりも16倍程度の価数変化効果があることが確認された。このように本方法の製造方法によれば、高濃度の4価Crを含有するYAG蛍光体を提供できることが明かとなった。

【0070】

【発明の効果】以上述べてきたように活性剤として、希土類元素あるいは遷移金属元素から選択される少なくとも1種の元素を含有する光学材料の製造方法を本発明構成の製造方法すなわち、材料の温度を制御した状態で活性剤イオンの光吸収波長帯域内の波長の光、あるいは活性剤イオンの光吸収波長帯域の波長を含む光を照射して製造する方法とすることにより、活性剤の価数状態の制御性に優れた製造方法を提供することができる。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】光照射によりCr³⁺イオンが励起状態となる様子を配位座標を用いて示した図。

【図2】光照射を行った状態での価数変化の様子を示す図。

【図3】照射光の波長分散と活性剤の光吸収スペクトルの波長分散との関係を示す図。

【図4】照射光の波長分散と4価Crの光吸収スペクトルの波長領域に重なりがある場合の価数変化の様子を示した図。

【図5】YAG、YGG、GSAG、GGGの基礎吸収を示す図。

【図6】各種光学材料におけるCr³⁺イオン固有の光吸収スペクトルを示す図。

【図7】YAG中のCe³⁺、Tb³⁺、Nd³⁺それぞれのf-d遷移に起因する吸収帯を示す図。

【図8】Ndを1mol%、Caを1mol%添加したYAG単結晶の光吸収スペクトルを示す図。

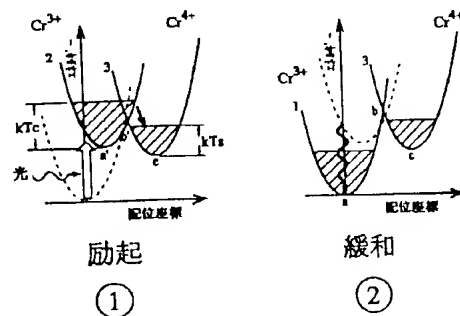
【図9】3価Crイオン (Cr³⁺) および4価Crイオン (Cr⁴⁺) を含有するYAGのポテンシャルエネルギーを配位座標表示で表した図。

【図10】Cr⁴⁺を含むYAGを製造する方法を説明する図。

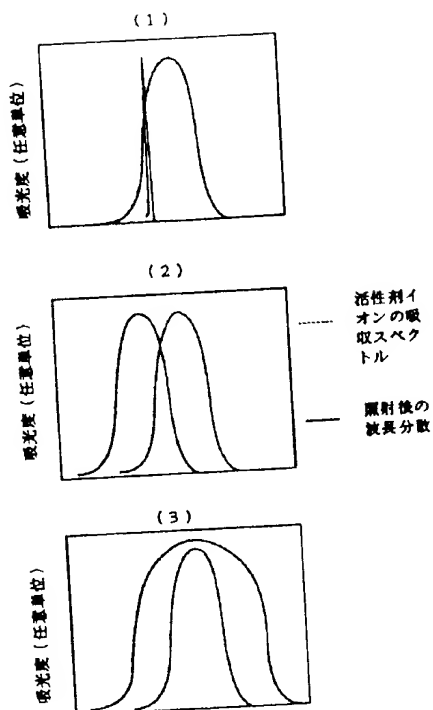
【符号の説明】

- 1 小さい価数の活性剤イオンの基底状態のポテンシャルエネルギー曲線
- 2 励起状態又はEab低下前のポテンシャルエネルギー曲線
- 3 大きい価数の活性剤イオンのポテンシャルエネルギー曲線

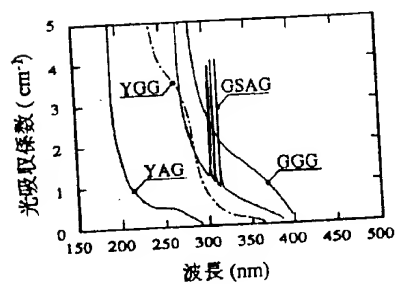
【図2】



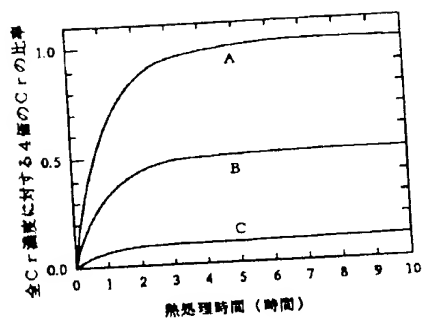
【図3】



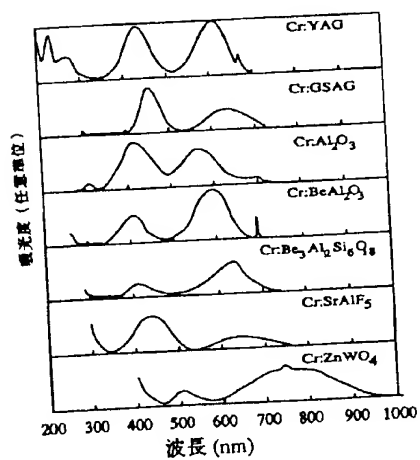
【図5】



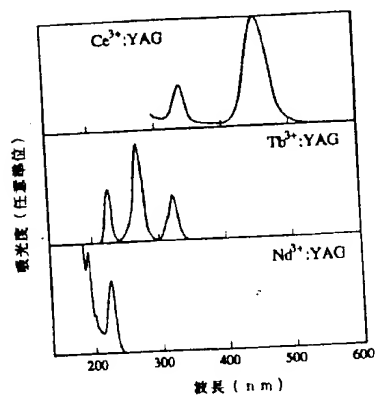
【図4】



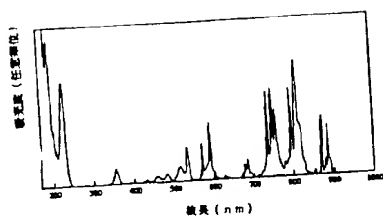
【図6】



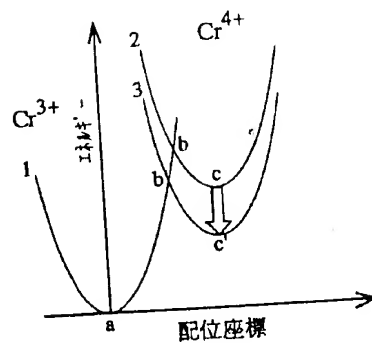
【図7】



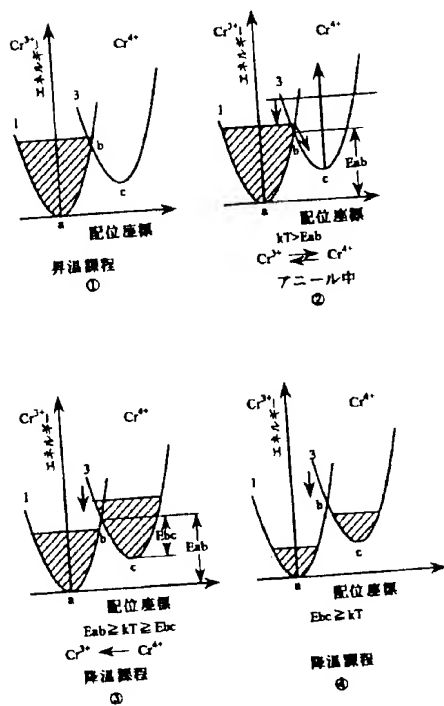
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
C 3 0 B 33/02

識別記号

庁内整理番号
7202-4G

F I
C 3 0 B 33/02

技術表示箇所